

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 535 490 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92116096.6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C09B 69/10, C08F 20/34, G02F 1/35**

(22) Anmeldetag: 21.09.92

(30) Priorität: 01.10.91 DE 4132685

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.04.93 Patentblatt 93/14

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
Carl-Bosch-Strasse 38  
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Wiesenfeldt, Matthias, Dr.**  
Rosenstrasse 10

**W-6704 Mutterstadt(DE)**

Erfinder: **Gruettner-Merten, Sabine, Dr.**

**Neuweg 11**

**W-6704 Mutterstadt(DE)**

Erfinder: **Sens, Ruediger, Dr.**

**Medicusstrasse 12**

**W-6800 Mannheim 1(DE)**

Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz, Dr.**

**Jean-Ganss-Strasse 46**

**W-6710 Frankenthal(DE)**

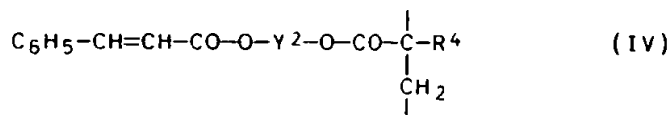
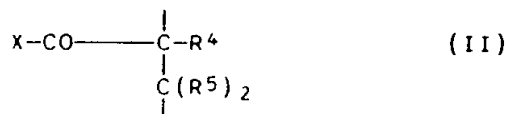
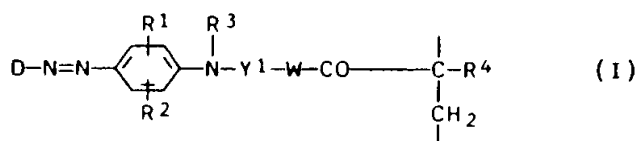
Erfinder: **Kilburg, Heike, Dr.**

**Schubertstrasse 4**

**W-6720 Speyer(DE)**

(54) **Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate.**

(57) Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate, die als charakteristische Monomereinheiten Reste der Formeln I, II, III und IV

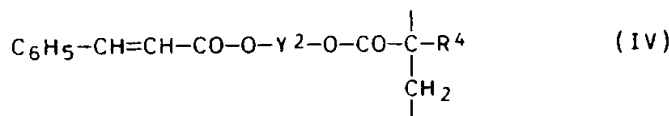
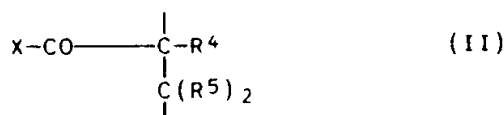
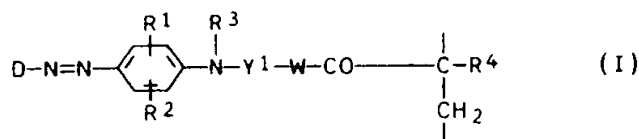


aufweisen, worin

- D            den Rest einer heterocyclischen Diazokomponente,
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>   jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, oder R<sup>2</sup> auch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino,
- R<sup>3</sup>           Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl,
- R<sup>4</sup>           Wasserstoff, Deuterium, Methyl, trideuteriertes Methyl oder Chlor,
- R<sup>5</sup>           Wasserstoff oder Deuterium,
- Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup>   jeweils gegebenenfalls substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen,
- W            Sauerstoff, Imino oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylimino und
- X            Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Phenoxy, Amino oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Mono- oder Dialkylamino bedeuten,

wobei das mittlere Molekulargewicht des Polymerisats 1.000 bis 100.000 betr t, deren Verwendung in der nichtlinearen Optik sowie die Verwendung von monomeren Azofarbstoffen zur Herstellung der neuen Polymerisate.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Azofarbstoffe enthaltende Polymeriste, die als charakteristische Monomereinheiten Reste der Formeln I, II, III und IV



aufweisen, worin

- D den Rest einer Diazokomponente, die sich von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann,
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, das gegebenenfalls durch Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert ist, oder R<sup>2</sup> auch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino,
- R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl,
- R<sup>4</sup> Wasserstoff, Deuterium, Methyl, trideutiertes Methyl oder Chlor,
- R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Deuterium,
- Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, das gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen ist,
- W Sauerstoff, Imino oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylimino und
- X Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, trideutiertes Methoxy, 2,3-Epoxypropoxy, Phenoxy, Amino oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Mono- oder Dialkylamino bedeuten,

wobei der Anteil der Monomereinheiten der Formel I 1 bis 100 Mol%, der der Formel II 0 bis 99 Mol%, der der Formel III 0 bis 99 Mol% und der der Formel IV 0 bis 75 Mol%, jeweils bezogen auf das Polymerisat und das mittlere Molekulargewicht des Polymerisats 1.000 bis 100.000 betragen, deren Verwendung in der nichtlinearen Optik sowie die Verwendung von monomeren Azofarbstoffen zur Herstellung der neuen Polymerisate.

Aus J. Polymer Sci., Part A, Polymer Chem., Band 28, Seiten 1 bis 13, 1990 sind Polymerisate bekannt, die in den Seitenketten Azofarbstoffe als Chromophore enthalten. Die Azofarbstoffe stammen dabei aus der Azobenzolreihe. Es hat sich jedoch gezeigt, daß solche Polymerisate bei ihrer Anwendung in nichtlinear optischen Systemen noch Mängel aufweisen.

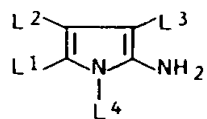
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Polymerisate bereitzustellen, die ebenfalls über donor-akzeptorsubstituierte Azofarbstoffe als Chromophor in der Seitenkette verfügen und die vorteilhaft zur Anwendung in nichtlinear optischen Systemen geeignet sein sollten.

Demgemäß wurden die oben näher bezeichneten Azofarbstoffe enthaltenden Polymerisate gefunden.

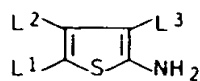
Geeignete Reste D in Formel I leiten sich z.B. von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxdiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe ab.

Besonders zu nennen sind solche Reste D, die von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Thiophen-, Pyrazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Thiadiazol-, Benzthiophen-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe stammen.

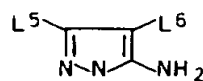
Hervorzuheben sind Reste D, die von Aminoheterocyclen der Formeln



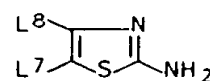
(VIa)



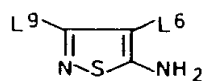
(VIb)



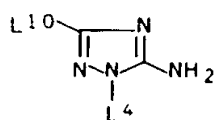
(VIc)



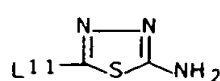
(VIId)



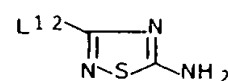
(VIE)



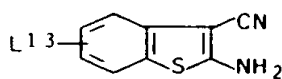
(VIF)



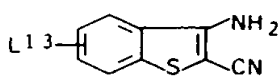
(VIg)



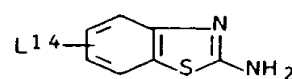
(VIh)



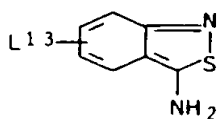
(VIIi)



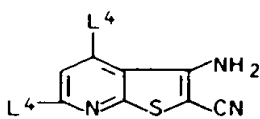
(VIIj)



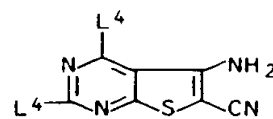
(VIIk)



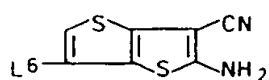
(VIIl)



(VIIm)

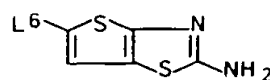


(VIIn)



(VIIo)

oder



(VIIp)

stammen, worin

- L<sup>1</sup> Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T für den Rest einer CH-aciden Verbindung steht,
- L<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen, Hydroxy, Mercapto, gegebenenfalls durch Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl,
- L<sup>3</sup> Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl oder Nitro,
- L<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenyl,
- L<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenyl,
- L<sup>6</sup> Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl oder Halogen,
- L<sup>7</sup> Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die obengenannte Bedeutung besitzt,
- L<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl,
- L<sup>9</sup> Cyano, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl

substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Thienyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthienyl, Pyridyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylpyridyl,

L<sup>10</sup> Phenyl oder Pyridyl,

L<sup>11</sup> Trifluormethyl, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino,

L<sup>12</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl, 2-Cyanoethylthio oder 2-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl)ethylthio,

L<sup>13</sup> Wasserstoff, Nitro oder Halogen und

L<sup>14</sup> Wasserstoff, Cyano, Nitro oder Halogen bedeuten.

Wenn in den erfindungsgemäßen Azofarbstoffe enthaltenden Polymerisaten substituiertes Phenyl auftritt, so können beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen, dabei insbesondere Chlor oder Brom, als Substituenten in Betracht kommen. Die Phenylringe weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl-, Alkylen- oder Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>4</sup>, L<sup>5</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup>, L<sup>11</sup> und L<sup>12</sup> sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.

Reste R<sup>2</sup> sind weiterhin z.B. Formylamino, Acetylamino, Propionylamino oder Butyrylamino.

Reste L<sup>3</sup> sind weiterhin z.B. Benzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.

Reste L<sup>2</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>9</sup> und L<sup>11</sup> sind weiterhin z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio, Benzylthio oder 1- oder 2-Phenylethylthio.

Reste L<sup>2</sup> und L<sup>8</sup> sind weiterhin z.B. Phenylthio, 2-Methylphenylthio, 2-Methoxyphenylthio oder 2-Chlorphenylthio.

Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, L<sup>2</sup> und L<sup>8</sup> sind, wie auch Reste X, weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy oder 2-Methylpentyloxy.

Reste L<sup>2</sup>, L<sup>8</sup>, L<sup>13</sup> und L<sup>14</sup> sind, wie auch Reste L<sup>6</sup>, weiterhin z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

Reste L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> und L<sup>8</sup> sind, wie auch Reste L<sup>7</sup>, weiterhin z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl, sec-Butylsulfonyl, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Neopentylsulfonyl, Hexylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Methylphenylsulfonyl, 2-Methoxyphenylsulfonyl oder 2-Chlorphenylsulfonyl.

Reste L<sup>6</sup> und L<sup>8</sup> sind, wie auch Reste L<sup>3</sup>, weiterhin z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl oder sec-Butoxycarbonyl.

Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, L<sup>2</sup> und L<sup>8</sup> sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2- oder 3-Methoxypropoxy, 2- oder 3-Ethoxypropoxy, 2- oder 4-Methoxybutoxy, 2- oder 4-Ethoxybutoxy, 5-Methoxypentyloxy, 5-Ethoxypentyloxy, 6-Methoxyhexyloxy, 6-Ethoxyhexyloxy, Benzylloxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

Reste X sind weiterhin z.B. Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino oder Butylamino.

Reste L<sup>11</sup> und X sind weiterhin z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino oder N-Methyl-N-ethylamino.

Reste L<sup>12</sup> sind weiterhin z.B. 2-Methoxycarbonylethylthio oder 2-Ethoxycarbonylethylthio.

Reste R<sup>3</sup> sind weiterhin z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Allyl oder Methallyl.

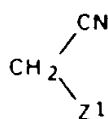
Reste L<sup>9</sup> sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2- oder 3-Methylthienyl oder 2-, 3- oder 4-Methylpyridyl.

Reste Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> sind z.B. (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>, CH-(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

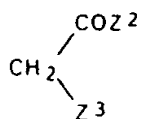
Reste W sind z.B. Methylimino, Ethylimino, Propylimino, Isopropylimino oder Butylimino.

Reste L<sup>1</sup>, L<sup>6</sup> und L<sup>7</sup> sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl oder Hexanoyl.

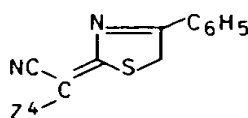
Wenn L<sup>1</sup> oder L<sup>7</sup> für den Rest -CH=T stehen, worin T sich von einer CH-aciden Verbindung H<sub>2</sub>T ableitet, können als CH-acide Verbindungen H<sub>2</sub>T z.B. Verbindungen der Formel



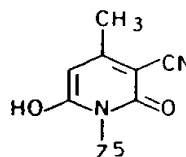
(VIIa)



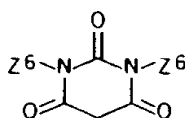
(VIIb)



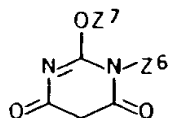
(VIIc)



(VIId)

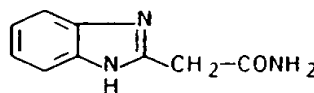


(VIIe)



(VIIf)

oder



(VIIg)

in Betracht kommen, wobei

$Z^1$  Cyano, Nitro,  $C_1$ - $C_4$ -Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, Carboxyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-carbonyl,  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyloxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, Carbamoyl,  $C_1$ - $C_4$ -Mono- oder Dialkylcarbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzthiazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl oder 2-Hydroxychinoxalin-3-yl,

$Z^2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyloxy,

$Z^3$   $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-carbonyl,  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyloxy-carbonyl, Phenylcarbamoyl oder Benzimidazol-2-yl,

$Z^4$  Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-carbonyl oder  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyloxy-carbonyl,

$Z^5$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,

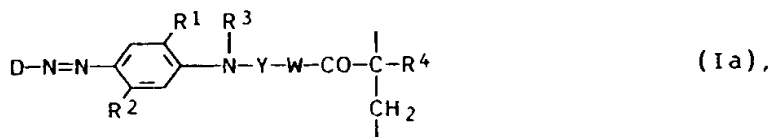
$Z^6$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl und

$Z^7$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten.

Dabei ist der Rest der sich von Verbindungen der Formel VIIa, VIIb oder VIIc ableitet, worin  $Z^1$  Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkanoyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-carbonyl oder  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyloxy-carbonyl,  $Z^2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyloxy,  $Z^3$   $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-carbonyl oder  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyloxy-carbonyl und  $Z^4$  Cyano bedeuten, hervorzuheben.

Besonders hervorzuheben ist dabei der Rest der sich von Verbindungen der Formel VIIa, VIIb oder VIIc ableitet, worin  $Z^1$  Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-carbonyl oder  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyloxy-carbonyl,  $Z^2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_2$ - $C_4$ -Alkenyloxy,  $Z^3$   $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy-carbonyl oder  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyloxy-carbonyl und  $Z^4$  Cyano bedeuten.

Bevorzugt sind Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate, die als charakteristische Monomereinheiten Reste der Formel Ia



worin D,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , Y und W jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, und der obengenannten Formel II aufweisen.

Bevorzugt sind weiterhin Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate, in denen D in Formel I sich von einem Amin der Formel VIa, VIb, VIc, VId, VIe, VIg, VIh oder VIi ableitet.

Bevorzugt sind weiterhin Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate, in denen der Anteil der Monomereinheiten der Formel I 4 bis 50, insbesondere 8 bis 25 Mol-%, der der Formel II 51 bis 96, insbesondere 75 bis 92 Mol-%, der der Formel III 0 bis 30, insbesondere 0 bis 15 Mol-% und der der Formel IV 0 bis 50, insbesondere 0 bis 20 Mol-%, jeweils bezogen auf das Polymerisat, und das mittlere Molekulargewicht des Polymerisats 1500 bis 50 000, insbesondere 2000 bis 25 000 betragen.

Besonders zu nennen sind Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate, in denen in Formel I

$R^1$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,

$R^2$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Acetyl-amino,

$R^3$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,

R<sup>4</sup> Wasserstoff oder Methyl und

Y<sup>1</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen und

in Formel II

R<sup>4</sup> Wasserstoff oder Methyl und

5 X C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate, in denen D sich von Amin en aus der Thiophen- oder Thiazolreihe, dabei insbesondere von solchen der Formel VIb oder VI d ableitet.

Insbesondere zu nennen sind Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate, in denen D sich von einem Amin der Formel VIb oder VI d ableitet, worin

10 L<sup>1</sup> Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die obengenannte Bedeutung besitzt,

L<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Halogen,

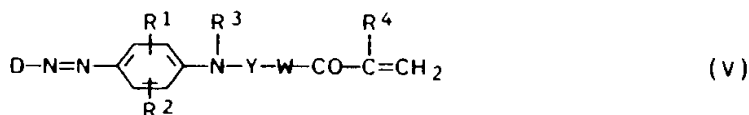
L<sup>3</sup> Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl oder Nitro,

15 L<sup>7</sup> Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyl oder einen Rest der Formel -CH=T, worin T die obengenannte Bedeutung besitzt, und

L<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Halogen bedeuten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate sind in vorteilhafter Weise Azofarbstoffe der Formel V

20



25

geeignet, in der D, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, Y und W jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Die Herstellung der neuen Polymerisate kann nach an sich bekannten Methoden, wie sie z.B. in J. Polymer Sci. (loc. cit.) beschrieben sind, erfolgen.

Zweckmäßig setzt man dabei einen Azofarbstoff der Formel V mit einer Acrylverbindung der Formel VIII

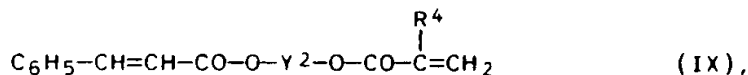
30



35

in der R<sup>4</sup> und X jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, Styrol und einem Zimtsäureester der Formel IX

40



45

in der Y<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, im obengenannten Molverhältnis in einem inerten Lösungsmittel (z.B. Toluol oder Xylol) in Gegenwart eines Radikalstarters (z.B. Azo-bis-isobutyronitril) um.

Die Azofarbstoffe der Formel V sind an sich bekannt und z.B. in der EP-A-201 896, DE-A-3 108 077, US-A-4 843 153 oder GB-A-1 546 803 beschrieben oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

50

Die erfindungsgemäßen Azofarbstoffe enthaltenden Polymerisate eignen sich in vorteilhafter Weise zur Anwendung in nichtlinear optischen Systemen (siehe z.B. Chemistry and Industry, 1. Oktober 1990, Seiten 600 bis 608).

55

Insbesondere ist hierbei die Eignung der Polymeren in der Nachrichtentechnik, in elektrooptischen Modulatoren (z.B. Mach-Zehnder-Interferometer), in optischen Schaltern, bei der Frequenzmischung oder in Wellenleitern hervorzuheben.

Die Herstellung von Schichten, die die erfindungsgemäßen Polymerisate enthalten, erfolgt dabei in an sich bekannter Weise, z.B. durch Naßbeschichtung (Spincoating) mit einer 5 bis 15 gew.-%igen Lösung des Polymerisats in einem Lösungsmittel (z.B. Tetrachlorethan, Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran).

Bei geeignetem Substitutionsmuster (z.B. Epoxystruktur) können die neuen Polymerisate auch photochemisch, thermisch oder durch Einwirkung von Elektronenstrahlen vernetzt werden.

Die neuen Polymerisate zeichnen sich durch gute Verarbeitbarkeit zu dünnen Schichten, hohe Reinheit, enge Molekulargewichtsverteilung, gute Orientierung im elektrischen Feld, gute Langzeitstabilität, hohe Glasstufen sowie einen hohen elektrooptischen Koeffizienten aus.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

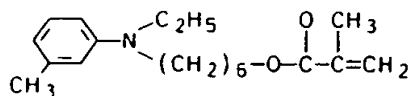
#### 1. Herstellung der monomeren Azofarbstoffe

##### Farbstoff 1

###### a) Herstellung der Kupplungskomponente

421 g (3,05 mol) Kaliumcarbonat wurden mit 40 g (0,12 mol) Kaliumiodid in 240 ml Wasser aufgerührt. Unter ständigem Rühren wurden 169 g (1,2 mol) N-Ethyl-m-toluidin in 240 ml Isobutanol und anschließend 260 g (1,8 mol) 6-Chlorhexanol zugesetzt. Dann wurde zum Sieden erhitzt. Nach 12 Stunden Erhitzen unter Rückfluß wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 400 ml Wasser versetzt und die wäßrige Phase abgetrennt. Nach weiterem dreimaligem Waschen der organischen Phase mit je 400 ml Wasser wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde fraktioniert destilliert (157-158 °C bei 1,0 mbar). Ausbeute: 231 g (82 %).

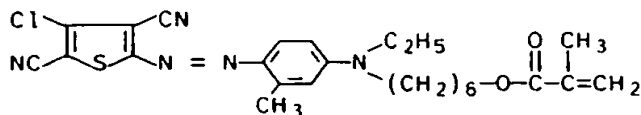
47 g (0,2 mol) N-Ethyl-N-(6-hydroxyhexyl)-m-toluidin wurden in 600 ml Dichlormethan gelöst. Dazu gab man 42 ml Triethylamin und 2,4 g Hydrochinon. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 0 bis 5 °C wurden langsam 38 ml (0,4 mol) Methacryloylchlorid in 100 ml Dichlormethan zugetropft. Es wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 50 Stunden nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen der organischen Phase mit 300 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend zweimal mit je 300 ml Kochsalzlösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Einengen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol/Methanol (95:5 v/v) als Eluens gereinigt. Ausbeute: 44 g (71 %) des Anilins der Formel



###### b) Herstellung des Azofarbstoffes

6,4 g (0,035 Mol) 2-Amino-4-chlor-3,5-dicyanothiophen wurden in 100 ml Eisessig/Propionsäure (17:3 v/v) aufgerührt. Anschließend wurden 14 ml 85 gew.-%ige Schwefelsäure bei Raumtemperatur und 6 ml Nitrosylschwefelsäure bei 0 bis 5 °C zugetropft. Nach dreistündigem Rühren bei 0 bis 5 °C wurde die entstandene Diazoniumsalzlösung zu 10,9 g (0,036 Mol) der unter a) beschriebenen Kupplungskomponente in 300 g Eiswasser, 20 ml konz. Salzsäure und 1 g Amidosulfonsäure bei einer Temperatur < 5 °C und einem pH-Wert von 1 bis 1,5 getropft. Der pH-Wert wurde durch Zutropfen von 20 gew.-%iger Natronlauge bei 1 bis 1,5 gehalten. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde der ausgefallene Farbstoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal an Kieselgel mit Hexan/Aceton (95:5 v/v) als Eluens chromatographiert.

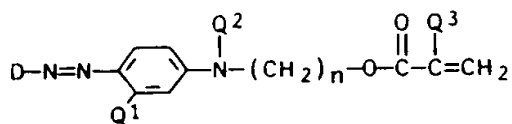
Ausbeute: 10 g (57 %) des Farbstoffs der Formel





C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> Cl (498,0)					
ber.:	C 60,29	H 5,67	N 14,06	S 6,43	O 6,43
gef.:	C 60,31	H 5,75	N 13,99	S 6,40	O 6,43

In analoger Weise werden die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Farbstoffe der Formel



erhalten.

Tabelle 1

Farbstoff  
Nr.



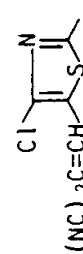
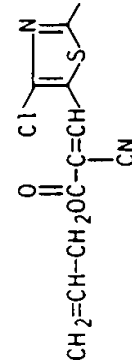
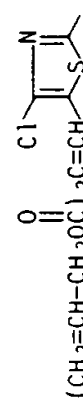
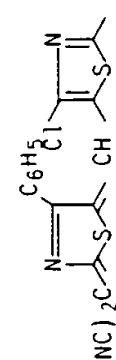
Farbstoff Nr.	D	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	n
2		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2
3		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6
4		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2
5		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2
6		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2
7		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2

Tabelle 1 - Forts.

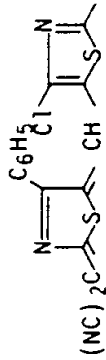
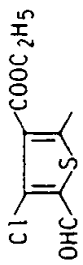




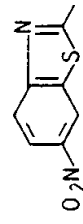
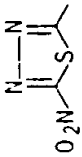
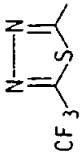



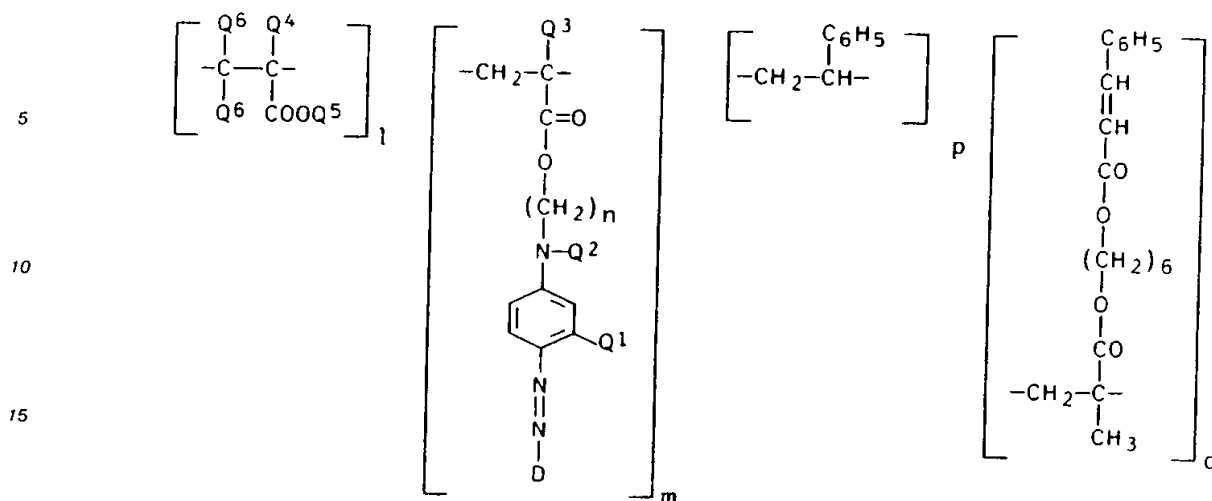
Farbstoff Nr.	D	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	n
8		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6
9		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2
10		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2
11		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2
12		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2
13		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6
14		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6

Tabelle 1 - Forts.

Farbstoff Nr.	D	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	n
15		H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2
16		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6
17		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6
18		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6
19		CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6

## II) Herstellung des Polymerisats

Allgemeine Polymerisationsvorschrift für die Herstellung von Polyacrylaten folgender Formel:



20 (in der Tabelle als "Farbstoff" bezeichnet)

(Bei den Indices l, m, p und q handelt es sich um die Molprozent der jeweiligen Monomereinheiten, bezogen auf das Polymerisat.)

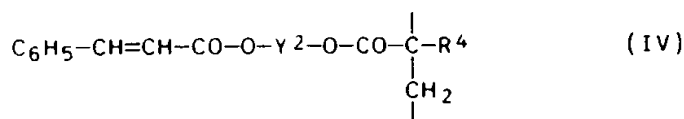
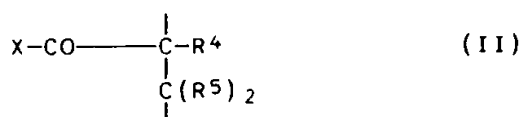
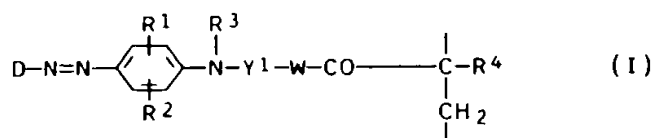
In einem Schlenkgefäß wurde eine Monomerlösung, bestehend aus n Mol-% Farbstoffmonomer und l+p+q Mol-% Comonomer in absolutem Toluol mit 2 Mol-% Azo-bis-isobutyronitril versetzt. Nach 10-minütigem Hindurchleiten von Argon wurde das Monomergemisch bei 50 °C thermostabilisiert. Nach 100 Stunden war die Polymerisationsreaktion beendet. Die Polymere wurden mit Methanol ausgefällt und zweimal aus Hexan/Methanol umgefällt. (Falls noch Monomeranteile vorhanden sind, können diese säulenchromatographisch an Kieselgel z.B. mit Toluol/Essigester (9:1 v/v) als Eluens abgetrennt werden.) Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Polymere im Hochvakuum getrocknet. Die quantitative Zusammensetzung der Copolymeren erfolgte mittels UV-Spektroskopie und Elementaranalyse. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte durch Gelpermeationschromatographie. Die Bestimmung der Glasstufe des Polymeren erfolgte differentialkalorimetrisch.

Tabelle 2

	Bei- spiel Nr.	l	m	p	q	Q <sup>4</sup>	Q <sup>5</sup>	Q <sup>6</sup>	Farb- stoff Nr.	mittl. Moleku- large- wicht	T <sub>G</sub> [°C]
5											
10	1	90	10	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	9	16807	125
	2	90	10	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3	22491	120
	3	90	10	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	5	11594	151
15	4	90	10	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	10	3770	105
	5	90	10	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	11	2661	95
	6	80	20	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	2	13072	150
	7	80	20	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3	11062	155
20	8	88	12	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3	11489	145
	9	90	10	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	6		
	10	90	10	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	13	14685	86
25	11	90	10	0	0	CH <sub>3</sub>	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$	H	2	13434	125
	12	90	10	0	0	CD <sub>3</sub>	CD <sub>3</sub>	D	3	18384	130
30	13	80	10	0	10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3		
	14	80	10	10	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3	2877	
	15	50	50	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3		
	16	0	100	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	3		
35	17	90	10	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	17		90
	18	90	10	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	18		100

## Patentansprüche

1. Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate, die als charakteristische Monomereinheiten Reste der Formeln I, II, III und IV



aufweisen, worin

D den Rest einer Diazokomponente, die sich von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, das gegebenenfalls durch Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert ist, oder R<sup>2</sup> auch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino,

R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl,

R<sup>4</sup> Wasserstoff, Deuterium, Methyl, trideuteriertes Methyl oder Chlor,

R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Deuterium,

Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, das gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen ist,

W Sauerstoff, Imino oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylimino und

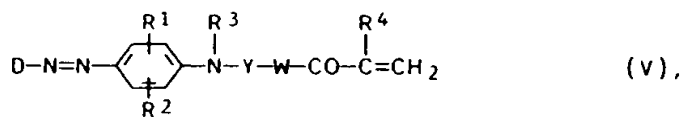
X Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, trideuteriertes Methoxy, 2,3-Epoxypropoxy, Phenoxy, Amino oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Mono- oder Dialkylamino bedeuten,

wobei der Anteil der Monomereinheiten der Formel I 1 bis 100 Mol%, der der Formel II 0 bis 99 Mol%, der der Formel III 0 bis 99 Mol% und der der Formel IV 0 bis 75 Mol%, jeweils bezogen auf das Polymerisat, und das mittlere Molekulargewicht des Polymerisats 1.000 bis 100.000 betragen.

2. Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß D sich von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxdiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe ableitet.

3. Verwendung der Azofarbstoffe enthaltenden Polymerisate gemäß Anspruch 1 in der nichtlinearen Optik.

4. Verwendung von Azofarbstoffen der Formel V



10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

in der D, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, Y und W jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen, zur Herstellung von Azofarbstoffe enthaltenden Polymerisaten gemäß Anspruch 1.



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 535 490 A3**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92116096.6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C09B 69/10, C08F 20/34, G02F 1/35**

(22) Anmeldetag: 21.09.92

(30) Priorität: 01.10.91 DE 4132685

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.04.93 Patentblatt 93/14

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 16.02.94 Patentblatt 94/07

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-67063 Ludwigshafen(DE)**

(72) Erfinder: **Wiesenfeldt, Matthias, Dr.**  
**Rosenstrasse 10**  
**W-6704 Mutterstadt(DE)**

Erfinder: **Gruettner-Merten, Sabine, Dr.**  
**Neuweg 11**  
**W-6704 Mutterstadt(DE)**

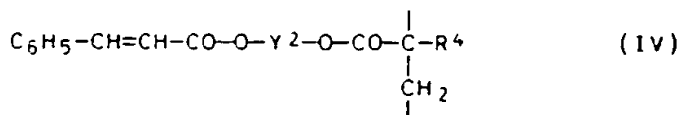
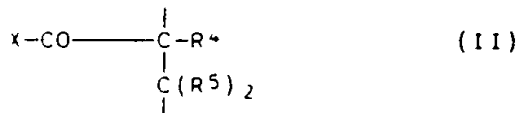
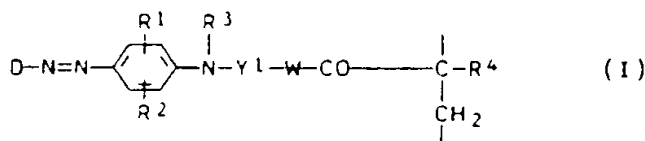
Erfinder: **Sens, Ruediger, Dr.**  
**Medicusstrasse 12**  
**W-6800 Mannheim 1(DE)**

Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz, Dr.**  
**Jean-Ganss-Strasse 46**  
**W-6710 Frankenthal(DE)**

Erfinder: **Kilburg, Heike, Dr.**  
**Schubertstrasse 4**  
**W-6720 Speyer(DE)**

(54) **Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate.**

(57) Azofarbstoffe enthaltende Polymerisate, die als charakteristische Monomereinheiten Reste der Formeln I, II, III und IV



aufweisen, worin

- D den Rest einer heterocyclischen Diazokomponente,
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils Wasserstoff, C<sup>5</sup>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes C<sup>5</sup>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, oder R<sup>2</sup> auch C<sup>5</sup>-C<sup>8</sup>-Alkanoylamino,
- R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sup>5</sup>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sup>5</sup>-C<sub>2</sub>-Cycloalkyl oder C<sup>7</sup>-C<sup>8</sup>-Alkenyl,
- R<sup>4</sup> Wasserstoff, Deuterium, Methyl, trideuteriertes Methyl oder Chlor,
- R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Deuterium,
- Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> jeweils gegebenenfalls substituiertes C<sup>6</sup>-C<sup>54</sup>-Alkylen,
- W Sauerstoff, Imino oder C<sup>5</sup>-C<sup>8</sup>-Alkylimino und
- X Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes C<sup>5</sup>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenoxy, Amino oder C<sup>5</sup>-C<sup>8</sup>-Mono- oder Dialkylamino bedeuten,

wobei das mittlere Molekulargewicht des Polymerisats 1.000 bis 100.000 betr ft, deren Verwendung in der nichtlinearen Optik sowie die Verwendung von monomeren Azofarbstoffen zur Herstellung der neuen Polymerisate.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 92 11 6096

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	WO-A-91 09842 (ALLIED-SIGNAL INC.) * Seite 9, Zeile 22 - Zeile 25; Beispiele 41-44 *	1-4	C09B69/10 C08F20/34 G02F1/35
X	US-A-3 507 850 (W. V. COHEN ET. AL.) * Beispiel 16 *	1,2,4	
D,A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION Bd. 28, Nr. 1, 15. Januar 1990, NEW YORK US Seiten 1 - 13 D. R. ROBELLO 'Linear Polymers for Nonlinear Optics. I. Polyacrylates Bearing Aminonitro-Stilbene and -Azobenzene Dyes' * Scheme 1 *	1-4	
A	FR-A-1 468 540 (BASF AG) * Seite 2, 5. Formel von oben *	1,2	
A	FR-A-2 378 807 (PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN) * Ansprüche 1-3; Beispiele 1,10 *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C09B G02F C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14. Dezember 1993	Prüfer Ketterer, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

